

CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE CVD EM VÁRIAS ETAPAS

A. R. Alves¹, A. Amorim¹, J. Eichenberg Neto¹, V. J. Trava-Airoldi², E. J. Corat² e J. R. Moro¹.

R. Alexandre R. Barbosa, 45 – Itatiba – SP – CEP 13.251-900 – e-mail: joao.moro@saofrancisco.edu.br;

1 - PPGSS-ECM – Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco – Itatiba/SP.

2 - Laboratório de Sensores e Materiais - Instituto de Pesquisas Espaciais - São José dos Campos - SP.

RESUMO

Os progressos no crescimento de diamante CVD têm levado os pesquisadores a depositá-lo em áreas cada vez maiores, porém a espessura do diamante é limitada à espessura do substrato, levando-os a fragmentação. As pesquisas apontam que essa fragmentação se deve ao "stress" intrínseco e extrínseco. O primeiro causado por defeitos e o segundo por gradientes térmicos. Objetivando diminuir o "stress" intrínseco, foram realizados crescimentos de diamante em várias etapas. Inicialmente, foi crescido um filme por dez horas em um substrato de silício, com 76mm de diâmetro e espessura 0,250 mm. A seguir a amostra foi submetida a um tratamento com solução saturada de H₂SO₄ e CrO₃ e, e após em uma solução 1:1 de H₂O₂:NH₄OH. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, antes e depois do tratamento. Este processo de crescimento foi repetido até a ruptura do substrato.

Palavras-chave: diamante CVD, crescimento, filmes, várias etapas, grandes áreas.

INTRODUÇÃO

Os filmes finos de diamante têm grande variedade de aplicações tais como substratos trocadores de calor, janelas transparentes para infravermelho, ferramentas de corte e sensores¹. O maior obstáculo para sua utilização é seu alto custo de produção comparado a outros materiais comercializados e uma das soluções para baixar esse custo é aumentar a área de deposição e também a taxa

de crescimento. Há muitos grupos desenvolvendo pesquisas para atingir esses objetivos e utilizando vários métodos para promover o crescimento dos filmes, mas pouco progresso foi obtido. No caso do crescimento assistido por filamento quente (HFCVD), os grandes obstáculos são o “stress” e a baixa taxa de crescimento. O “stress” tem geralmente duas origens: os diferentes coeficientes de dilatação do diamante e do substrato, denominado “stress” extrínseco, e as formas amorfas de carbono que se impregnam no filme durante o crescimento, denominado “stress” intrínseco. Com o objetivo de minimizar o segundo, promovemos um processo de crescimento em várias etapas, de forma que, entre uma etapa e outra, o filme passou por um processo de corrosão química com o objetivo de retirar grande parte das impurezas impregnadas no filme. Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos na análise dos filmes de diamante crescidos, antes e depois do tratamento de corrosão química.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes foram crescidos em substrato de silício com 76mm de diâmetro e 0,250mm de espessura num reator assistido por filamento quente mostrado na figura 1, e cujo esquema é descrito na figura 2.

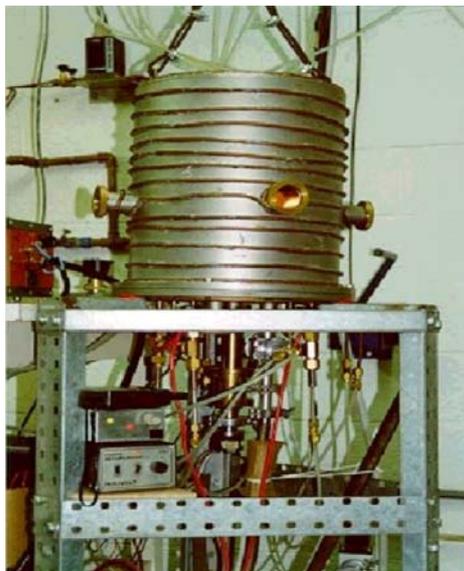


Figura 1 – Reator para crescimento de filmes de diamante CVD em grandes áreas do Lab. de diamante CVD da Universidade São Francisco.

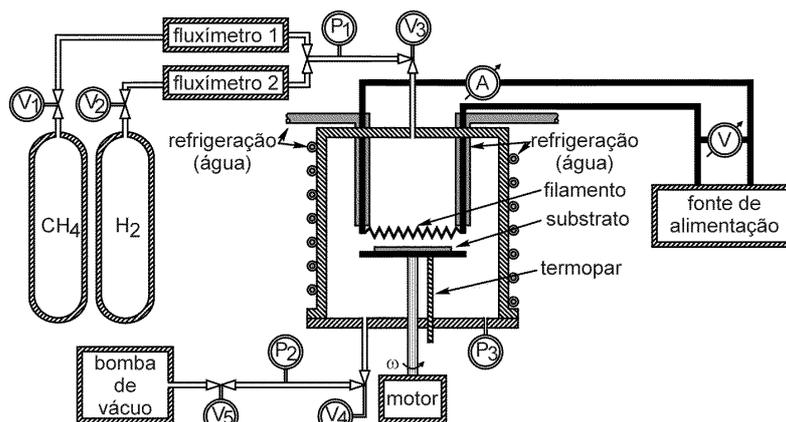


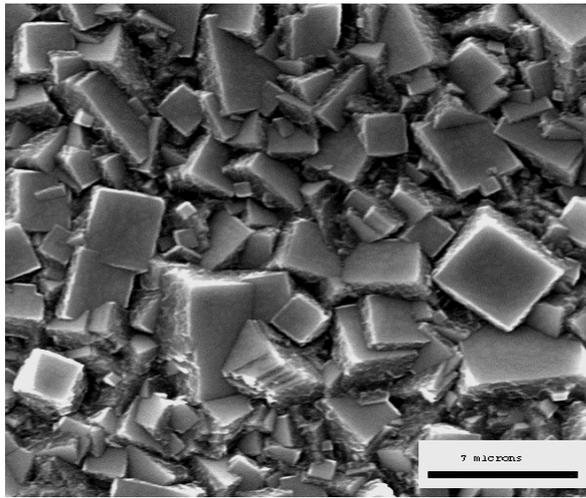
Figura 2 – Esquema de funcionamento do reator.

No reator foram utilizados 15 filamentos de tungstênio com $0,85\mu\text{m}$ de diâmetro espaçados de $7,0\text{mm}$ e percorridos por uma corrente contínua (DC) de intensidade $2,0\text{A}$. A pressão no interior do reator foi mantida em $50,0\text{mbar}$ por uma bomba de vácuo E2M8 Boc-Edwards com uma atmosfera gasosa alimentada por um fluxo de hidrogênio (H_2) de 200sccm com metano (CH_4) fluindo à razão de 4sccm . A temperatura na superfície do substrato foi mantida em 800°C e o mesmo foi polido com pasta de diamante até $1,0\mu\text{m}$ sendo, em seguida, colocado sob os filamentos. O crescimento dos filmes foi feito em etapas, tendo cada uma delas durado dez horas. A seguir a amostra foi submetida a um tratamento com solução saturada de H_2SO_4 e CrO_3 e, e após em uma solução 1:1 de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, antes e depois do tratamento e este processo de crescimento foi repetido até a ruptura do substrato, ocorrida no sexto crescimento.

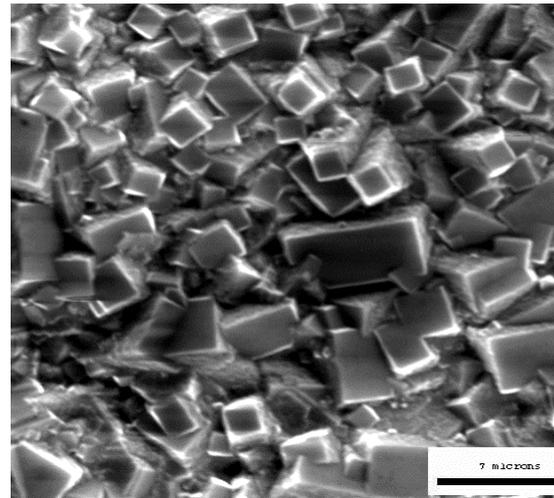
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A observação da superfície do filme crescido nas condições descritas acima revelou que a mesma era uniforme e que o filme cresceu por todo o substrato o que foi confirmado por uma análise feita com microscopia ótica.

A análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram, quanto à morfologia, que antes do tratamento químico, figura 1-a, há uma significativa renucleação no filme porém, após o tratamento, figura 1-b, nota-se uma diminuição da mesma.



a - antes do ataque químico



b - depois do ataque químico.

Fig. 1 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura de um filme de diamante.

Percebe-se ainda que a imagem da figura 1-*b*, comparada com a imagem da figura 1-*a*, apresenta um carregamento devido ao espalhamento de cargas elétricas, sugerindo uma diminuição das impurezas de grafite na amostra. A análise foi feita utilizando uma tensão de aceleração de 10kV.

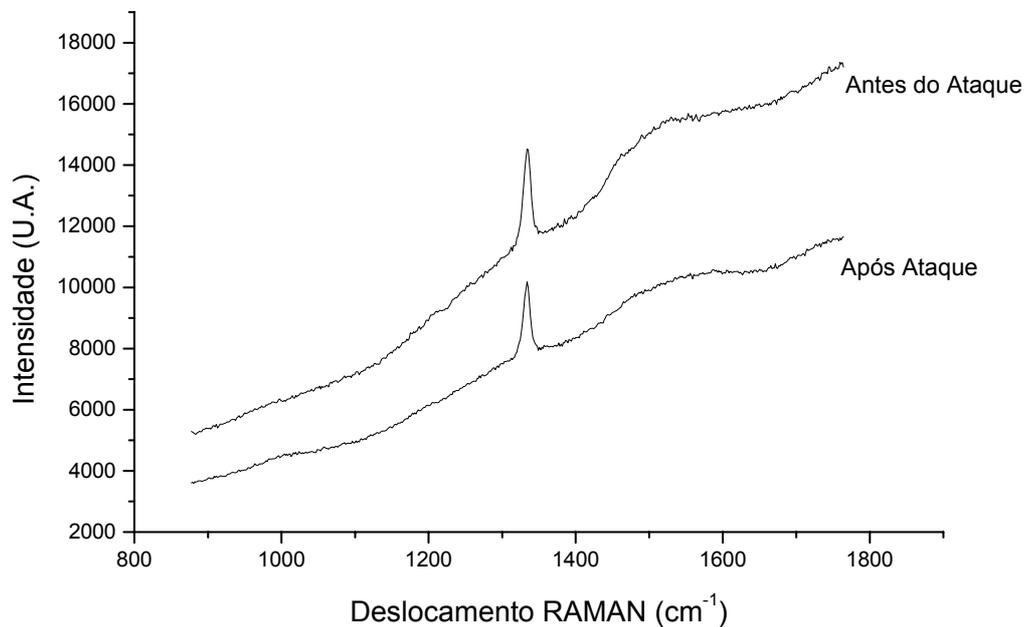


Fig. 2 Espectroscopia de Espalhamento Raman para a parte central da amostra antes e após o ataque químico.

As análises Raman, antes e depois do tratamento corrosivo revelaram pequenas alterações nos picos e na luminescência, sugerindo diminuição do “stress” intrínseco, como pode ser constatado no gráfico da figura 2. Podemos observar também que, após o ataque químico, houve uma diminuição da intensidade da banda centrada em 1550 cm^{-1} , característica do carbono amorfo, sugerindo mais uma vez que houve diminuição no índice de impureza da amostra.

Na figura 3 temos as análise Raman para três pontos da amostra, ou seja na parte central e nas bordas, formando um ângulo de 90° com o centro da amostra. Observamos da figura 3-a que após o ataque químico a dispersão dos picos de espalhamento Raman diminuiu, sugerindo melhor homogeneidade do filme crescido.

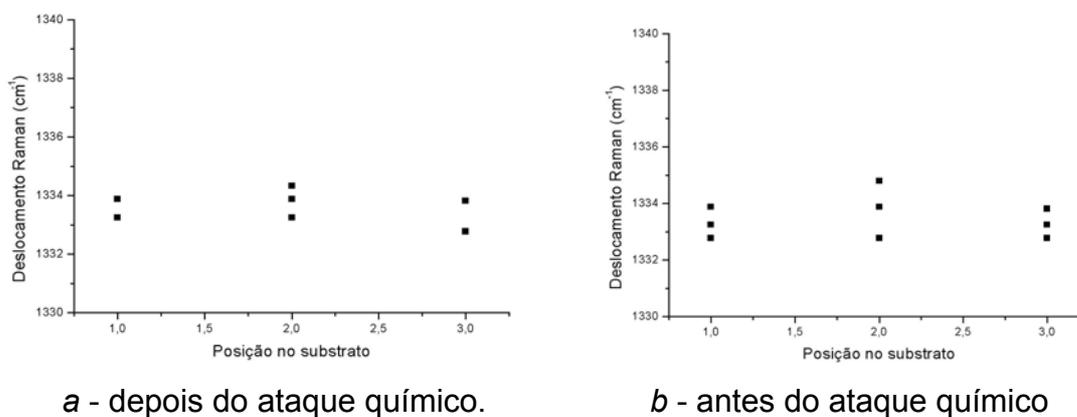


Figura 3 – Análise de espectroscopia Raman em três pontos da amostra.

CONCLUSÕES

A análise da espectroscopia de Espalhamento Raman evidencia o crescimento de diamante de boa qualidade, em substratos circulares de silício (100) de 0,250mm de espessura e de 76mm de diâmetro. As micrografias de MEV sugerem uma diminuição na quantidade de carbono amorfo impregnado no filme. A análise de espalhamento Raman confirma essa redução que conseqüentemente torna o filme mais homogêneo reduzindo o “stress” intrínseco.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pela caracterização do diamante obtido por microscopia eletrônica de varredura e pelas análises de espalhamento Raman e ao técnico de laboratório Sr. José Antônio Formenti Baptista pela preciosa colaboração. A FAPESP pelo apoio financeiro, processo n° 2003/08930-5.

BIBLIOGRAFIA

1. Y.J. Baik, J.K. Lee, W.S. Lee, K.Y. Eun, Thin Solid Films 341 (1999) 202.

CVD DIAMOND FILMS GROWTH IN MANY STEPS

ABSTRACT

The progress in CVD diamond films growth is leading many research groups to deposit them on larger areas, but the film thickness is limited by the thickness of the substrate, causing the rupture of them. The studies show that this rupture is caused by stress, which can be intrinsic and extrinsic. Defects and impurities cause the first type and the second is caused by termical gradients. In order to reduce the intrinsic stress the growth was made in many steps. A first growth was made for 10h over a silicon substrate with a diameter of 76mm and 250mm of thickness. Then, the sample was submitted to a chemical treatment with a saturated solution of H_2SO_4 and CrO_3 and after with a 1:1 $H_2O_2:NH_4OH$. solution. The samples were then characterized by SEM and Raman Spectroscopy, before and after the measurement. The process was repeated until the rupture of the substrate.

Key words: CVD diamond, growth, films, many steps, large area.